

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05164426 **Image available**

BISAMIDRAZONE COMPOUND AND CURING AGENT FOR FLUOROELASTOMER
USING THE SAME

PUB. NO.: 08-119926 [JP 8119926 A]
PUBLISHED: May 14, 1996 (19960514)
INVENTOR(s): YAMAMOTO YUICHI
SAITO SATOSHI
TATSU HARUMI
REFU SOROMONOBITSUCHI GERUMAN
YUURII BIROBITSUCHI ZAIFUMAN
SERUGEI ANATORIIBITSUCHI POSUTOBUOI
AREKUSANDORU RIBOBITSUCHI RUSANOFU
APPLICANT(s): NIPPON MEKTRON LTD [415082] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 06-282943 [JP 94282943]
FILED: October 21, 1994 (19941021)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a new bisamidrazone compound capable of giving cured products satisfactory in compression set when used as a curing agent for fluoroelastomers having cyano group as crosslinkable group.

CONSTITUTION: This bisamidrazone compound is expressed by formula I (R is a 1-6C alkylidene or 1-10C perfluoroalkylidene), e.g. 2,2-bis(4-carboxyphenyl) hexafluoropropanebisamidrazone. This compound of formula I is obtained by reaction of a bis(4-cyanophenyl) compound of formula II with an alcohol and hydrazine, successively. The above-mentioned illustrated compound is obtained by reacting 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane of formula III with thionyl chloride followed by ammonia to form a compound of formula IV, subjecting to dehydration into 2,2-bis(4-cyanophenyl)hexafluoropropane of formula V, and successively reacting with an alcohol and hydrazine, in turn.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119926

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 257/18		8318-4H		
C 0 8 K 5/24				
C 0 8 L 27/12	K J K			
// C 0 8 J 3/24	C E W			

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-282943	(71) 出願人	000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月21日	(72) 発明者	山本 祐一 茨城県高萩市高戸433-1
		(72) 発明者	斉藤 智 茨城県北茨城市中郷町日棚2028-39
		(72) 発明者	達 春美 茨城県日立市弁天町3-8-4
		(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスアミドラゾン化合物およびそれをを用いた含フッ素エラストマー用加硫剤

(57) 【要約】

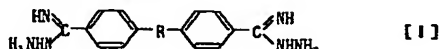
【目的】 架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として使用したとき、圧縮永久歪の点で満足される加硫物を与え得る新規なビスアミドラゾン化合物を提供する。

【構成】 2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのカルボキシル基を酸クロライド基に変換させた後アンモニアと反応させ、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアミドとする。これを脱水反応させて、2,2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパンとした後、アルコールと反応させ、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスイミノアルキルエーテルとする。これをヒドラジンと反応させ、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドラゾンとする。この新規化合物は、シアノ基含有含フッ素エラストマーの加硫剤として有用である。

1

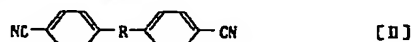
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

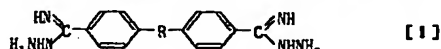


(ここで、Rは炭素数1~6のアルキリデン基または炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされるビスアミドラゾン化合物。

【請求項 2】 一般式

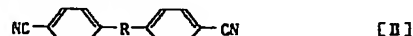


(ここで、Rは炭素数1~6のアルキリデン基または炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされるビス(4-シアノフェニル)化合物を順次アルコールおよびヒドラジンと反応させることを特徴とする、一般式



(ここで、Rは上記定義と同じである)で表わされるビスアミドラゾン化合物の製造法。

【請求項 3】 一般式



(ここで、Rは炭素数1~6のアルキリデン基または炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされるビス(4-シアノフェニル)化合物。

【請求項 4】 請求項 1 記載のビスアミドラゾン化合物よりなる、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマー用の加硫剤。

【請求項 5】 架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーおよび請求項 1 記載のビスアミドラゾン化合物よりなる硬化可能な含フッ素エラストマー組成物。

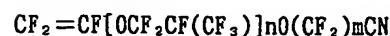
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ビスアミドラゾン化合物およびそれを用いた含フッ素エラストマー用加硫剤に関する。更に詳しくは、新規化合物であるビスアミドラゾン化合物およびそれを用いた、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマー用の加硫剤に関する。

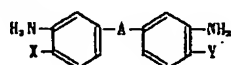
【0002】

【従来の技術】 特開昭59-109546号公報には、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および一般式



$n: 1\sim 2, m: 1\sim 4$

で表わされるパーフルオロ不飽和ニトリル化合物の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 SO_2 基、O基、CO基ま

2

たは2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物が記載されている。

【0003】 しかしながら、このような含フッ素エラストマー組成物を加硫して得られた加硫物は、後記比較例に示されるように、圧縮永久歪の点で全く満足されていない。

【0004】

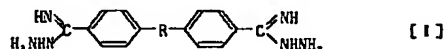
10 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として使用したとき、圧縮永久歪の点で満足される加硫物を与え得る新規なビスアミドラゾン化合物を提供することにある。

【0005】 本発明の他の目的は、かかる新規なビスアミドラゾン化合物の製造法を提供することにある。

【0006】 更に本発明の他の目的は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーおよびビスアミドラゾン化合物よりなる硬化可能な含フッ素エラストマー組成物を提供することにある。

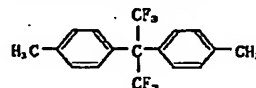
【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によって、次の一般式で表わされる新規なビスアミドラゾン化合物が提供される。

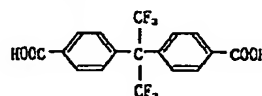


【0008】 上記一般式[I]において、Rは炭素数1~6のアルキリデン基、好ましくはイソプロピリデン基または炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、好ましくはパーフルオロイソプロピリデン基であり、特に好ましくはパーフルオロイソプロピリデン基であるので、その場合のビスアミドラゾン化合物である2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドラゾンの製造法である一連の工程について説明する。

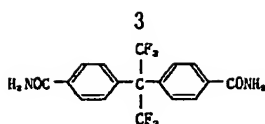
【0009】 (1)2モルのトルエンと1モルのパーフルオロアセトン($\text{CF}_3)_2\text{CO}$ とを反応させて



40 を得、これを酸化して2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

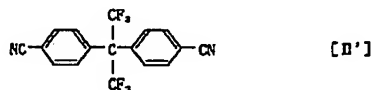


を得る。これを、ビリジニル触媒の存在下に塩化チオニル SO_2Cl_2 と反応させ、カルボキシル基を酸クロライド基に変換させる。更に、これにアンモニア水を反応させ、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアミド



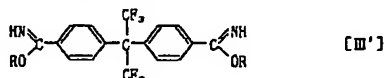
を得る。

【0010】(2)2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアミドを、脱水ジメチルホルムアミドなどを溶媒に用い、塩化チオニルと反応させて脱水反応させ、



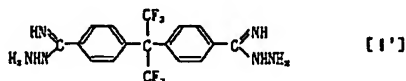
2,2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパンを得る。

【0011】(3)2,2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパンを、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールと酸性条件下で反応させ、ビスイミノアルキルエーテルに変換させる。酸性物質としては、塩化水素が好ましく、その場合にはビスイミノアルキルエーテル・2塩酸塩が一旦形成される。この反応はまた、3級アミン、アルカリ金属アルコキシド等の塩基触媒の存在下においても行われる。反応溶媒は用いなくとも反応は進行するが、ジエチルエーテルなどの溶媒を用いて行うことが好ましく、いずれの場合にも反応は実質的に無水の条件下で行うことが好ましい。一旦塩酸塩などの形で得られた場合には、ジエチルエーテルおよび水の存在下で炭酸水素ナトリウムと反応させることにより、遊離の2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスイミノアルキルエーテル



が得られるようになる。

【0012】(4)2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスイミノアルキルエーテルに、ヒドラジンを反応させると、目的とするビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスアミドラゾン

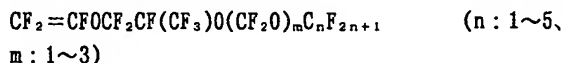
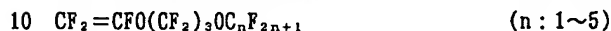
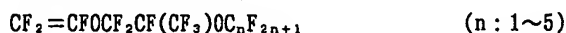


が得られる。この反応は、メタノール、エタノール、プロパノール、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒を用い、一般に約50~150°Cの温度で行われる。

【0013】このような一連の工程を経て製造されるビスアミドラゾン化合物は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として使用される。かかる含フッ素エラストマーとしては、一般に約45~75モル%のテトラフルオロエチレン、約50~25モル%のパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフル

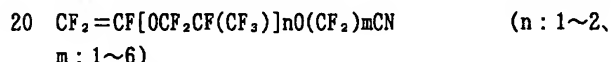
オロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)および約0.1~5モル%のパーフルオロ不飽和ニトリル化合物よりなる3元共重合体を用いられる。

【0014】パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)としては、一般にはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)が用いられる。また、パーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)としては、例えば次のようなものが用いられ、



これらの中で、特に C_nF_{2n+1} 基が CF_3 基であるものが好んで用いられる。

【0015】また、架橋サイト単量体としてのパーフルオロ不飽和ニトリル化合物としては、次のようなものが用いられる。



【0016】以上の成分を必須成分とする3元共重合体中には、共重合反応を阻害せずかつ加硫物性を損なわない程度(約20モル%以下)のフッ素化オレフィンや各種ビニル化合物などを共重合させることもできる。フッ素化オレフィンとしては、例えばフッ化ビニリデン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン等が用いられ、またビニル化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロスチレン等が用いられる。

【0017】かかる3元共重合体に配合される、前記一般式で表わされるビスアミドラゾン化合物架橋剤は、3元共重合体100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.5~2重量部の割合で用いられる。

【0018】以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填材、2価金属の酸化物、水酸化物、ステアリン酸塩、リサーチ等の受酸剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、ロール、ニーダ、パンバリーミキサなどを用いて混練することによって行わ

れ、その架橋は、約100~250℃で約1~120分間加熱することにより行われる。二次加硫を行う場合には、窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中、約150~280℃で約30時間以内で行われることが好ましい。

【0019】

【発明の効果】本発明により、新規なビスアミドラゾン化合物が提供される。このビスアミドラゾン化合物を、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として用いると、圧縮永久歪の点で満足される加硫物が得られる。

【0020】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0021】実施例1

(1)2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアミドの合成: 攪拌装置、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた容量500mlの四口フラスコに、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(純度92%)105gを仕込み、そこにピリジン1mlおよび塩化チオニル160mlの混合物を滴下ロートから加えた。攪拌を継続しながら、60℃で2時間、更に80℃で3時間反応を継続した後、室温迄冷却した。反応混合物を口過し、口液中に含まれる未反応の塩化チオニルを減圧下で留去して、2,2-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)ヘキサフルオロプロパンを固体として得た。

【0022】アンモニア水200mlおよびアセトニトリル100mlの混合物を仕込んだ反応器内の温度を50℃以下に保ちながら、上記2,2-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)ヘキサフルオロプロパンを加え、攪拌を更に3時間継続した。反応混合物を600mlの水の中に注ぎ、生じた沈殿を口別、水洗した後、順次塩化カルシウムおよび五酸化リンを乾燥剤として用いたデシケータ中で、減圧乾燥した。2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアミドが89g(収率85%)得られた。

【0023】(2)2,2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパンの合成: 水素化カルシウム上で蒸留したジメチルホルムアミド420mlを10℃の温度に保ちながら、攪拌条件下に塩化チオニル50mlを滴下し、次いで窒素気流下で35℃に加熱した。その後、反応液の温度を50℃以下に保ちながら、上記2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアミド67.0gを徐々に加え、更に40℃で4時間攪拌した。反応混合物を1Lの水の中に注ぎ、生じた沈殿を口過、水洗、五酸化リンデシケータ中での減圧乾燥およびn-ヘキサン洗浄して、融点128~130℃の2,2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパンを59.0g(収率85%)得た。

赤外線吸収スペクトル(KBr): 2255cm⁻¹ (CN)

元素分析:

計算値 C 57.63% H 2.27% N 7.90% F 32.17%

実測値 C 57.51% H 2.32% N 7.83% F 32.01%

¹H-NMR (CD₃COCD₃): 8.1(m), 7.65(m)

¹⁹F-NMR(CD₃COCD₃;CF₃COOH基準): -14.7ppm(s, 6F)

質量スペクトル(m/z): 354(M⁺, 相対強度85%)

335(M⁺-F, 相対強度5%)

285(M⁺-CF₃, 相対強度100%)

【0024】(3)2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスイミノエチルエーテルの合成: 無水エタノール90ml、無水ジエチルエーテル350mlおよび2,2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパン83gの混合物溶液中に、15℃以下で乾燥塩化水素ガスを飽和する迄通した。12時間後、生じた結晶を口別、エーテル洗浄、乾燥し、融点138~140℃の2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスイミノエチルエーテル・2塩酸塩を91g(収率74%)得た。

元素分析:

計算値 C 48.56% H 4.27% N 5.39% F 21.95% Cl 13.65%

実測値 C 48.38% H 4.07% N 5.19% F 21.99% Cl 13.53%

¹⁹F-NMR(CD₃COCD₃;CF₃COOH基準): -14.65ppm(s, 6F)

【0025】蒸留水1L、炭酸水素ナトリウム75gおよびジエチルエーテル550mlの溶液中に、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスイミノエチルエーテル・2塩酸塩111gを少量ずつ加え、添加終了30分後にジエチルエーテル層を分液し、硫酸マグネシウムで乾燥して口過した。口液よりジエチルエーテルを留去し、融点88~90℃の2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスイミノエチルエーテルを得た。

元素分析:

計算値 C 48.80% H 3.85% N 20.09% F 27.25%

実測値 C 48.47% H 3.93% N 19.16% F 27.40%

【0026】(4)2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスアミドラゾンの合成: 2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスイミノエチルエーテルを、無水エタノール400mlおよびヒドラジン・1水和物370mlの溶液の中に溶解させ、窒素気流下に15分間煮沸した。冷却後、反応混合物を1Lの水の中に注ぎ、生じた沈殿を口別、水洗、五酸化リンデシケータ中で減圧乾燥して、融点300℃以上の2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのビスアミドラゾンを90g(収率95%)得た。

元素分析:

計算値 C 56.05% H 4.51% N 6.27% F 25.53%

実測値 C 56.56% H 4.39% N 6.36% F 25.50%

¹H-NMR (CD₃COCD₃): 8.1(m), 7.45(m), 6.25(br, s)

¹⁹F-NMR(CD₃COCD₃;CF₃COOH基準): -14.7ppm(s, 6F)

質量スペクトル(m/z): 418(M⁺)

【0027】実施例2

50 容量1Lのオートクレーブ内をアルゴンで置換し、脱気

した後、そこに蒸留水440g、過硫酸アンモニウム1.1g、リン酸二水素カリウム4.6g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム-パーフルオロデカン酸アンモニウム(重量比60:40)混合物4.4gおよび亜硫酸ナトリウム0.3gを仕込んだ。次いで、パーフルオロ(2-メチル-3,7-ジオキサ-8-ノネノニトリル) [FCV-82] 17.8g、パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FMVE] 136.7gおよびテトラフルオロエチレン [TFE] 63.5gの単量体混合物(モル比3:54:43)を、オートクレーブ内が6~7kgf/cm²Gの圧力になる迄仕込んだ。オートクレーブを60°C迄加温し、更に上記単量体混合物を11kgf/cm²Gの圧力になる迄仕込んだ。

【0028】重合温度を60°Cに維持しながら、重合圧力を10~11kgf/cm²Gに維持するように単量体混合物の分添を続けた。更にその後、この重合温度で23時間反応を継続させると、圧力は11kgf/cm²Gから3.6kgf/cm²Gに低下した。この時点で未反応単量体混合物をオートクレーブから放出し、反応混合物を凍結、凝析させて共重合体を析出させた。析出した共重合体を熱水洗浄およびエタノール洗浄した後、60°Cで減圧乾燥させると、169.8gの白色の3元共重合体(固有粘度 $\eta_{sp}/c=0.80$)が得られた。20 ¹⁹F-NMRによるポリマー組成は、次の如くであった。

FCV-82	2.8モル%
FMVE	39.6
TFE	57.3

【0029】得られた3元共重合体100重量部に、MTカーボンブラック15重量部および実施例1で得られた2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドラゾン2.5重量部を加え、ロールミルで混練した。混練物について、180°C、30分間の一次(プレス)加硫および250°C、24時間の二次(オープン)加硫を行い、30 加硫物の常態物性(JIS K-6301)および圧縮永久歪(ASTM *

*Method B、P-24 Oリング)を測定し、次のような結果を得た。

【常態物性】

100%モジュラス	37kg/cm ²
引張強さ	105kg/cm ²
伸び	200%

【圧縮永久歪】

250°C、70時間	30%
275°C、70時間	37%

【0030】比較例

実施例2において、FCV-82の代わりに、同量の $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2CN$ [FCV-80] が用いられ、196.3gの白色3元共重合体E(固有粘度 $\eta_{sp}/c=0.44$)を得た。¹⁹F-NMRによるそのポリマー組成は、次の如くであった。

FCV-80	3.1モル%
FMVE	39.6
TFE	57.3

得られた3元共重合体E 100重量部に、MTカーボンブラック15重量部およびビス(アミノフェノール)AF 1重量部を加え、ロールミルで混練した。混練物について、180°C、30分間の一次(プレス)加硫および250°C、24時間の二次(オープン)加硫を行い、加硫物について常態物性および圧縮永久歪の測定を行った。

【常態物性】

100%モジュラス	34kg/cm ²
引張強さ	114kg/cm ²
伸び	230%

【圧縮永久歪】

275°C、70時間	60%
------------	-----

【手続補正書】

【提出日】平成7年6月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】比較例

実施例2において、FCV-82の代わりに、同量の $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2CN$ [FCV-80] が用いられ、196.3gの白色3元共重合体(固有粘度 $\eta_{sp}/c=0.44$)を得た。¹⁹F-NMRによるそのポリマー組成は、次の如くであった。
FCV-80 3.1モル%

FMVE 39.6

TFE 57.3

得られた3元共重合体100重量部に、MTカーボンブラック15重量部およびビス(アミノフェノール)AF 1重量部を加え、ロールミルで混練した。混練物について、180°C、30分間の一次(プレス)加硫および250°C、24時間の二次(オープン)加硫を行い、加硫物について常態物性および圧縮永久歪の測定を行った。

【常態物性】

100%モジュラス	34kg/cm ²
引張強さ	114kg/cm ²
伸び	230%

【圧縮永久歪】

275°C、70時間	60%
------------	-----

フロントページの続き

(72)発明者 レフ ソロモノビッチ ゲルマン
ロシア連邦共和国 モスクワ市 113093
ウリツァ ポリシャヤ セルプホフスカヤ
31 コルプス 9 クバルティエーラ 303
(72)発明者 ユーリー ピロビッチ ザイフマン
ロシア連邦共和国 モスクワ市 117571
26 バシンスキー コミサーリ 7 コルプ
ス 4 クバルティエーラ 61

(72)発明者 セルゲイ アナトリービッチ ポストヴォ
イ
ロシア連邦共和国 プーシュキノ マスク
フスカヤ オーブラスキ 141200 ペルボ
マイスカヤ 13 クバルティエーラ 21
(72)発明者 アレクサンドル リボビッチ ルサノフ
ロシア連邦共和国 モスクワ市 121433
リトフスキー プリバール 13/12 クバ
ルティエーラ 514